

5

ISOCYANATFREIE PRIMERZUSAMMENSETZUNG FÜR GLAS UND GLASKERAMIKEN

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft isocyanatfreie Primerzusammensetzungen für Glas und Glaskeramiken, um die Haftung eines Klebstoffes oder Dichtstoffes zu verbessern.

Stand der Technik

15 Klebstoffe, Beschichtungen, Dichtstoffe, Bodenbeläge und andere Systeme basieren auf reaktiven Bindemitteln. Die Haftung dieser reaktiven Systeme auf diversen Untergründen ist vielfach mangelhaft. Deshalb werden in der Technik vielfach sogenannte ‚Primer‘ eingesetzt. Ein Primer bildet eine Haftbrücke zwischen dem Untergrund und dem eingesetzten Binder. Ein
20 Primer ist ebenfalls ein chemisch reaktives System und wird auf den Untergrund appliziert.

Um einen Haftungsbaup des Primers mit dem Untergrund zu erhalten, muss der Primer eine gewisse Zeit, der sogenannten ‚Ablüftezeit‘, zur
25 Verfügung stehen, um einen Film zu bilden und zumindest teilweise zu vernetzen, bevor der Klebstoff oder ein anderes reaktives System appliziert werden kann. Die Applikation dieses Systems jedoch ist beschränkt, während der sogenannten ‚Offenzeit‘, in welcher der die Haftung zum Primer noch gewährleistet ist. Beim Überschreiten der Offenzeit ist eine Haftung auf dem
30 Primer nicht mehr gewährleistet. Die Offenzeit wird somit in Versuchen ermittelt, bei denen unterschiedlich lange Zeit zwischen Auftrag des Primers und des Klebstoffs eingehalten werden und die Haftung der Verklebungen

nach Aushärten des Klebstoffs ermittelt wird. Modellhaft wird die Haftung zwischen Primer und Klebstoff oder einem anderen reaktiven System durch eine Reaktion zwischen diesen Materialien aufgebaut. Um eine schnelle und kosteneffiziente Verarbeitung zu gewährleisten, muss in einer technischen, industriellen Anwendung die Ablüftezeit möglichst kurz sein. Das heisst, der Haftungs Aufbau des Primers mit dem Untergrund muss möglichst schnell erfolgen, so dass eine Applikation eines Klebstoffs oder eines anderen reaktiven Systems möglichst schnell erfolgen kann. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, dass der Fertigungsprozess aufgrund von beispielsweise technischer Störungen, Schichtende oder Wochenende unterbrochen wird, so dass zwischen Primerauftrag und Auftrag des Klebstoffs oder anderen reaktiven Systems eine längere Zeit von einigen Stunden bis Tage oder gar Wochen verstreichen kann. Dies ist besonders störend in kontinuierlich ablaufenden industriellen Anwendungen. Weiterhin besteht im Automobilbau der Trend zur Verlagerung der Vorbehandlung weg von der industriellen Fertigungslinie hin ins Werk des Zulieferers, so dass zwischen dem Primerauftrag im Werk des Zulieferers bis zum Auftrag des Klebstoffs im Fertigungswerk eine Offenzeit von bis zu einigen Wochen verstreichen könnte.

Um auch in diesen Fällen eine gute Haftung zu gewährleisten, besteht ein grosses Bedürfnis nach Primern mit langen Offenzeiten.

Glas und Glaskeramiken sind für die Verbindungstechnik, insbesondere im Fahrzeugbau, äusserst wichtige Untergründe. Traditionell werden hierfür Primer auf Basis von Isocyanaten eingesetzt. Einerseits sind Isocyanate immer wieder Thema von strittigen Diskussion bezüglich Toxizität und andererseits sind Isocyanate reaktive Substanzen. Insbesondere reagieren sie mit Luftfeuchtigkeit, so dass innert kurzer Zeit nach Applikation eines Isocyanatprimers die Anzahl der freien Isocyanatgruppen sehr stark reduziert wird. Deshalb sind normale Isocyanat-basierende Primer generell nur für kurze Offenzeiten geeignet.

US 4,963,614 beschreibt einen Primer für Glas, welcher ein Silan, ein Reaktionsprodukt von einem Silan und einem Polyisocyanat, einen Filmbildner sowie Russ enthält. Das hier offenbarte Silan-Polyisocyanat-Reaktionsprodukt verfügt jedoch nicht über eine Isocyanat-reaktive Gruppe, was auf schlechtere
5 Haftungseigenschaften mit einem darauf applizierten Polyurethanklebstoff, insbesondere nach Kataplasma Lagerung, schliessen lässt. Über die Offenzeit dieses Primers sind keine Angaben gemacht.

US 5,109,057 beschreibt einen Primer, der aus einem Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanprepolymer und einem Silan, welches NCO-reaktive funktionellen Gruppen trägt, hergestellt wird. Dieser Primer soll sich durch eine verbesserte UV-Beständigkeit auszeichnen. Über die Offenzeit dieses Primers sind keine Angaben gemacht.

15 WO 02/059224 A1 beschreibt einen zweikomponentigen Primer, der eine Härterkomponente mit einem Additionsprodukt aus einem Alkoxysilan und einem Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2.5 bis 5.0 und mit einem Isocyanatgehalt von 8 bis 27 Gew.-% und einem gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Lackharz als zweite Komponente umfasst. Als
20 Alkoxysilan sind jedoch keine primäre Aminosilane offenbart.

Mit dem Stand der Technik ist es bisher nicht möglich, einen isocyanatfreien Primer zu erhalten, welcher eine gute Haftung auf Glas und Glaskeramiken aufweist und eine lange Offenzeit aufweist.

25

Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe dieser Erfindung, die beschriebenen Nachteile und Probleme der Primer für Glas zu überwinden und einen Primer zur Verfügung zu stellen, welcher gleichzeitig gute Haftung auf Glas und Glaskeramiken
30 aufweist und eine lange Offenzeit aufweist. Unerwartet wurde gefunden, dass die Nachteile des Standes der Technik durch die erfindungsgemässe Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 1 behoben werden konnten.

Gleichzeitig ist auch eine gute Haftung bei kurzen Ablüftezeiten beziehungsweise bei kurzen Wartezeiten zwischen Applikation des Primers und des Klebstoffs gewährleistet.

5 Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Primerzusammensetzung, welche eine Isocyanat-reaktive Gruppen aufweisende Verbindung **A1** umfasst. Für die Herstellung dieser Verbindung **A1** werden ein Polyisocyanat **A**, welches mindestens drei Isocyanatgruppen aufweist, sowie mindestens ein
10 Silan **B** der Formel (I), sowie ein Vernetzer **C** mit mindestens drei Isocyanat-reaktiven funktionellen Gruppen verwendet.

In der gesamten hier vorliegenden Schrift werden mit der Vorsilbe „Poly“ in „Polyisocyanat“ und „Polyol“ Moleküle bezeichnet, die formal zwei
15 oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Unter „Isocyanat-reaktiven funktionellen Gruppen“ werden solche chemischen funktionellen Gruppen verstanden, die bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, mit einer aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppe
20 reagieren.

Das für die Herstellung der Verbindung **A1** verwendete Polyisocyanat **A** weist mindestens 3 Isocyanat-Gruppen auf. Insbesondere sind 3, 4, 5 oder 6, bevorzugt 3 oder 4, Isocyanat-Gruppen vorhanden.

25 Es handelt sich bei diesen Polyisocyanaten vorteilhaft um niedermolekulare Polyisocyanate mit einem Molekulargewicht von weniger als 2000 g/mol, insbesondere von weniger als 1000 g/mol. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht zwischen 400 und 900 g/mol.

Solche niedermolekulare Polyisocyanate sind einerseits Diisocyanat-Polyol-Addukte, welche durch die Reaktion von niedermolekularen Polyolen mit Diisocyanaten im Diisocyanat-Überschuss hergestellt werden, so dass eine
30 NCO-Funktionalität von drei oder mehr gebildet wird. Beispiele für solche

Diisocyanat-Polyol-Addukte sind solche aus einem Polyol, wie sie weiter unten als Vernetzer C erwähnt sind und einem aliphatischen oder aromatischen Diisocyanat. Besonders zu erwähnen sind die Addukte aus Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit als Polyol und HDI, TDI oder IPDI als Diisocyanat.

- 5 Andererseits sind solche niedermolekulare Oligomere oder Polymere von Diisocyanaten. Beispielsweise handelt es sich hier um polymeres MDI (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat), wie es beispielsweise kommerziell erhältlich ist als Voranate M-580 (Dow).

Besonders geeignet sind niedermolekulare Polymere der Monomeren

- 10 - HDI, beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur N-3300 (Bayer), Desmodur N-3600 (Bayer), Luxate HT 2000 (Lyondell);
oder als Desmodur N-100 (Bayer), Luxate HDB 9000 (Lyondell);
- IPDI, beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur Z 4470 (Bayer), Vestanat T 1890/100 (Hüls), Luxate IT 1070 (Lyondell);
15 - TDI, beispielsweise kommerziell erhältlich als Desmodur IL (Bayer);
- TDI/HDI.

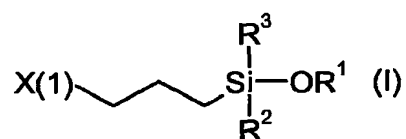
- Insbesondere handelt es sich um Biurete und Isocyanurate, vorzugsweise von niedermolekularen Diisocyanaten. Hierfür geeignete
20 Diisocyanate sind insbesondere 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) sowie seine Stellungsisomeren, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, Tetramethoxybutane-1,4-diisocyanat, Butane-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, 1,12-
25 Dodecamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), sowie die hydrierten Verbindungen der genannten aromatischen Verbindungen. Selbstverständlich sind für die Herstellung der Biurete und Isocyanurate auch Mischungen von Diisocyanaten möglich.

30

Bevorzugt handelt es sich beim Polyisocyanat A um ein Isocyanurat oder ein Biuret der Monomeren ausgewählt aus der Gruppe umfassend HDI,

IPDI, TDI und Mischungen davon. Als besonders bevorzugt handelt es sich um ein Isocyanurat von HDI.

- 5 Das für die Herstellung der Verbindung **A1** mindestens eine verwendete Silan **B** weist die Formel (I) auf.



- In Formel (I) steht R^1 für Methyl oder Ethyl. Weiterhin steht R^2 für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^1 und R^3 steht für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^1 .
- 10 X(1) bedeutet eine Isocyanat-reaktive Gruppe oder ein Isocyanat-reaktive-Gruppen tragender organischer Rest und ist eine primäre Amino-Gruppe oder ein organischer Rest, welcher mindestens eine primäre Amino-Gruppe aufweist. Bevorzugt handelt es sich bei X(1) um NH_2 .

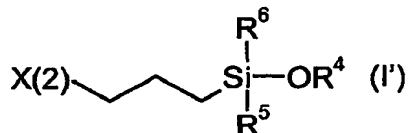
- Bevorzugt steht R^1 für Methyl. Weiterhin bevorzugt ist $\text{R}^3 = \text{OR}^1$ und
- 15 noch mehr bevorzugt gilt $\text{R}^3 = \text{R}^2 = \text{OR}^1$.

Beispiele für geeignete Silane **B** der Formel (I) sind:

- 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan,
- 20 silan, 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan. Bevorzugt ist 3-Aminopropyltrimethoxysilan.

25

In einer Ausführungsform der Erfindung wird für die Herstellung der Verbindung **A1** neben dem Silan der Formel (I) mindestens ein weiteres Silan der Formel (I') verwendet



In Formel (I') steht R^4 für Methyl oder Ethyl. Weiterhin steht R^5 für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^4 und R^6 steht für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^4 . X(2) bedeutet eine Isocyanat-reaktive Gruppe oder ein Isocyanat-reaktive-
 5 Gruppen tragender organischer Rest und ist eine primäre Amino-, Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe oder eine organischer Rest, welcher mindestens eine primäre Amino-, Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe aufweist. Bevorzugt handelt es sich bei X(2) um SH oder um NH_2 .

Bevorzugt steht R^4 für Methyl. Weiterhin bevorzugt ist $\text{R}^5 = \text{OR}^4$ und
 10 noch mehr bevorzugt gilt $\text{R}^6 = \text{R}^5 = \text{OR}^4$.

Beispiele für geeignete Silane **B** der Formel (I') sind:

3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan,
 15 silan, 3-Aminopropyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyldimethylethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldiethoxysilan, N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, N-aminoethyl-3-aminopropylmethyldiethoxysilan;

3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Mercaptopropylmethyldiethoxysilan.
 20

Bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan.

Wenn mehrere Silane verwendet werden, können diese als Mischung
 25 eingesetzt werden oder zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Herstellung von **A1** eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden unterschiedliche Silane **B** verwendet. Besonders bevorzugt werden die zwei Silane 3-Aminopropyltrimethoxysilan

und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan eingesetzt bei der Herstellung der Verbindung A1.

Der für die Herstellung der Verbindung A1 verwendete Vernetzer C weist mindestens drei Isocyanat-reaktive Gruppen auf. Diese Isocyanat-reaktive Gruppen können alle identisch oder unabhängig von einander verschieden von einander sein. Bevorzugt sind alle Gruppen identisch. Die Isocyanat-reaktive Gruppen sind insbesondere ausgewählt aus primäre Aminogruppe (NH₂), sekundäre Aminogruppe (NH), Merkaptogruppe (SH) oder Hydroxylgruppe (OH). Bevorzugt ist sie eine Merkpto- oder Hydroxyl-Gruppe.

Es sind mindestens drei Isocyanat-reaktiven Gruppen vorhanden, es können aber auch mehr sein, insbesondere 3, 4, 5 oder 6. Bevorzugt sind 3 oder 4.

Beim Vernetzer C handelt es sich vorzugsweise um ein Polyol, besonders um ein Triol.

Der Vernetzer C weist vorzugsweise Molekulargewicht von 90 - 1000 g/mol, insbesondere 90 - 500 g/mol, vorzugsweise 120 - 150 g/mol auf. Er weist vorteilhaft ein Äquivalenzgewicht von 30 - 350 g/eq, insbesondere 30 - 170 g/eq, bevorzugt 30 - 65 g/eq, bezogen auf die Isocyanat-reaktive funktionelle Gruppe auf, was bei einem Polyol das OH-Äquivalenzgewicht bedeutet.

Höhere Molekulargewichte, respektive Äquivalenzgewichte, sind weniger vorteilhaft, weil dies vielfach zu schlechten Filmeigenschaften, hohe Viskositäten oder schlechte Lagerfähigkeit des Primers führt.

Beispielsweise handelt es sich beim Vernetzer um Pentaerythrit (= 2,2-Bis-hydroxymethyl-1,3-propandiol), Dipentaerythrit (= 3-(3-Hydroxy-2,2-bis-hydroxymethyl-propoxy)-2,2-bis-hydroxymethyl-propan-1-ol), Glycerin (= 1,2,3-Propantriol), Trimethylolpropan (= 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol), Trimethylolethan (= 2-(hydroxymethyl)-2-Methyl-1,3-propandiol, Di(trimethylolpropan) (= 3-(2,2-Bis-hydroxymethyl-butoxy)-2-ethyl-2-hydroxymethyl-propan-1-ol), Di(trimethylolethan) (= 3-(3-Hydroxy-2-hydroxymethyl-2-methyl-propoxy)-2-hydroxymethyl-2-methyl-propan-1-ol), Diglycerin (= Bis-(2,3-dihydroxypropyl)-ether), Triglycerin (= 1,3-Bis-(2,3-dihydroxypropyl)-2-propanol);

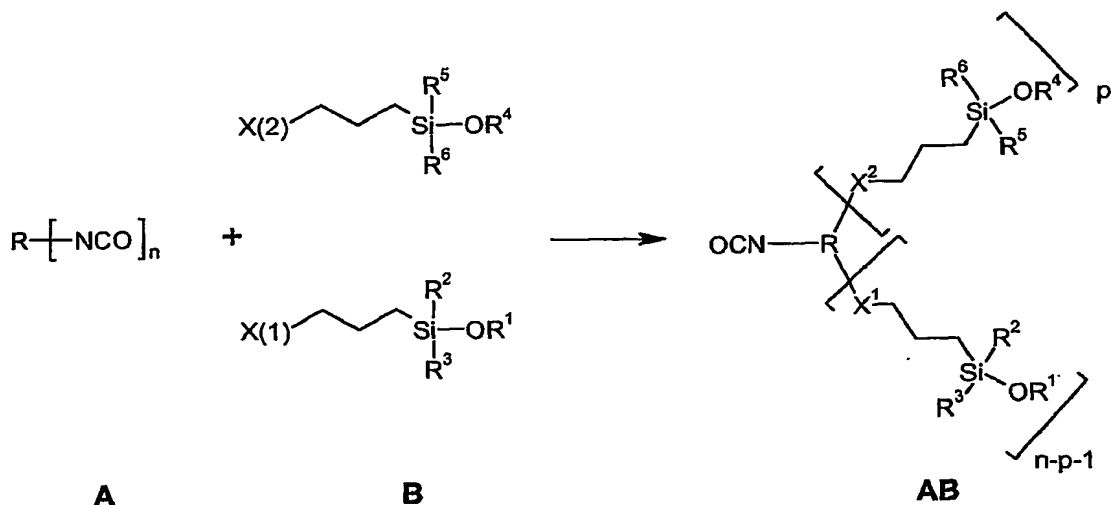
Thioglycerin (=3-Mercapto-1,2-propandiol), 2,3-Dimercapto-1-propanol;
Triethanolamin (= Tris-(2-hydroxyethyl)-amin) oder Triisopropanolamin
(= Tris-(2-hydroxypropyl)-amin).

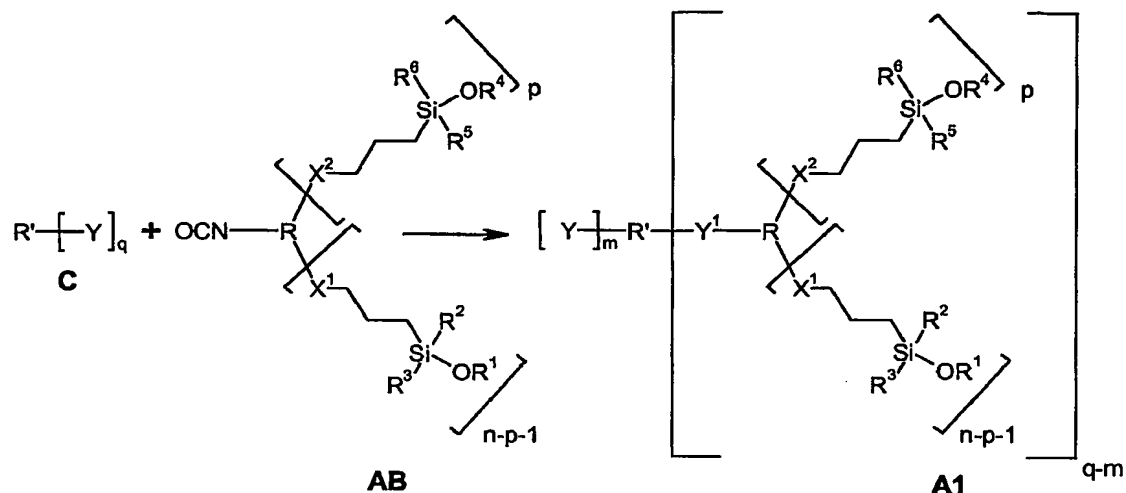
Besonders bevorzugt ist der Vernetzer **C** Trimethylolpropan.

5

Die Verbindung **A1** kann auf verschiedene Arten hergestellt werden.
Insbesondere lässt sich die Verbindung **A1** erhalten durch die Reaktion eines
Vernetzers **C** mit einem Zwischenprodukt **AB**, welches vorgängig aus einem
Polyisocyanat **A** mit mindestens einem Silan **B** der Formel (I) in
10 stöchiometrischen Überschuss an Isocyanatgruppen des Polyisocyanates **A** in
Bezug auf die Isocyanat-reaktiven Gruppen des Silans **B** gebildet wird.

Eine solche Herstellungsart wird für das bessere Verständnis mit
folgendem Reaktionsschema vereinfacht für einen bevorzugten Fall illustriert.
Dies stellt jedoch nur eine beispielhafte Darstellung dar und kann nicht alle
15 möglichen Varianten abdecken, die sich, insbesondere durch unterschiedliche
Anzahl Reaktionspartner und Stöchiometrie, ergeben können.





In diesem Beispiel sind zwei Moleküle **B** dargestellt. Die Verwendung von unterschiedlichen Symbolen für die Reste soll veranschaulichen, dass die Reste in Formel (I) unterschiedlich sein können. X(1) und X(2) entsprechen deshalb den möglichen Resten gemäss Formel (I) und (I').

R stellt das Polyisocyanat **A** nach Entfernen aller Isocyanatgruppen dar. Y stellt eine Isocyanat-reaktive Gruppe des Vernetzers **C** dar und R' den Vernetzer **C** nach Entfernen aller Isocyanat-reaktive Gruppe. X¹ bzw. X² bzw. Y¹ stellen jeweils die funktionelle Gruppe dar, die aus der Reaktion von X(1), bzw. X(2), bzw. Y, mit Isocyanat entsteht, d.h. insbesondere eine Harnstoff-, Urethan- oder Thiocarbamat-Gruppe.

Die Indices n respektive q geben die Anzahl Isocyanatgruppen des Polyisocyanates **A** respektive Isocyanat-reaktive Gruppen des Vernetzers **C** an und entsprechen den für diese bereits beschriebenen Werten.

Weiterhin geben p respektive n-p-1 an, wie viele Isocyanatgruppen des Polyisocyanats **A** mit Silane **B** unterschiedlichen Typs unter Bildung des Zwischenproduktes **AB** gebunden werden. Der Index p kann Werte zwischen 0 und n-1 annehmen. In den Fällen p=0 und p=n-1 wird lediglich eines der Silane **B** an das Polyisocyanat **A** gebunden.

Das Zwischenprodukt **AB** kann eine oder mehrere nicht abreagierte Isocyanat-Gruppe enthalten. Es ist jedoch bevorzugt, dass das

Zwischenprodukt **AB** nur eine freie Isocyanat-Gruppe aufweist. Ein solcher Fall ist in obigem Reaktionsschema angegeben. Wenn mehrere freie Isocyanatgruppen in **AB** verbleiben, führt dies tendenziell zu höher molekularen Species und damit zu höheren Viskositäten.

- 5 Schliesslich gibt der Index m an, wie viele freie Isocyanat-reaktive funktionelle Gruppen die Verbindung **A1** aufweist. Der Index m nimmt insbesondere die Werte 1, 2, 3 oder 4 an und zwar abhängig von q , so dass $q - m \geq 2$. Bevorzugt ist er 1 oder 2. Als besonders bevorzugt gilt $m=1$.

- Das Zwischenprodukt **AB** kann unter Beteiligungen von mindestens
10 einem Silan **B** hergestellt werden. Es können aber auch mehrere Silane **B** beteiligt sein, insbesondere 2 oder 3. Bevorzugt wird das Zwischenprodukt **AB** aus zwei unterschiedlichen Silanen **B** hergestellt. Noch mehr bevorzugt weisen diese zwei Silane der Formel (I) unterschiedliche Isocyanat-reaktive Gruppen $X(1)$ und $X(2)$ auf.

- 15 Falls mehrere Silane **B** eingesetzt werden, können diese Silane direkt als Mischung in der Herstellung verwendet werden oder nacheinander zugegeben werden. Es hat sich als besonders geeignet gezeigt, wenn zuerst das eine Silan zugegen wird und erst in einem weiteren Schritt ein anderes oder das andere Silan dem Reaktionspartner zugegeben wird.

20

- Die Verbindung **A1** weist mindestens eine Isocyanat-reaktive funktionelle Gruppen auf. Es sind mehrere solche Gruppen möglich. Besonderes handelt es sich um 1, 2, 3 oder 4 solche Gruppen, bevorzugt 1 oder 2 solche Gruppen, besonders bevorzugt um 1 solche Gruppe. Bei der
25 Isocyanat-reaktiven Gruppe handelt es sich insbesondere um eine ausgewählt aus primäre Aminogruppe (NH_2), sekundäre Aminogruppe (NH), Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe (SH) oder Hydroxylgruppe (OH). Bevorzugt ist sie eine Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe. Falls die Verbindung **A1** mehrere solche Gruppen aufweist, können diese Gruppen alle gleich oder verschieden
30 voneinander sein.

 Es ist erwünscht einerseits erwünscht, dass die Verbindung durch den Vernetzer **C** vernetzt wird. Andererseits ist es erwünscht, dass sowohl die

Primerzusammensetzung als auch die Verbindung **A1** im Wesentlichen keine freien Isocyanatgruppen mehr enthalten, d.h. sie sind im Wesentlichen NCO-frei.

Beides lässt sich vor allem durch die Stöchiometrie-Verhältnisse in der
5 Reaktion des Zwischenproduktes **AB** mit Vernetzer **C** steuern. Es wird deshalb insbesondere nötig, dass die Isocyanat-reaktive Gruppen des Vernetzers im stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf die Isocyanatgruppen des Zwischenproduktes **AB** sind. Hierfür wird das Verhältnis r wie folgt definiert:

$$10 \quad r = \frac{\text{Equivalente NCO-reaktive Gruppen (C)}}{\text{Equivalente NCO Gruppen (A)} - \sum \text{Equivalente NCO-reaktive Gruppen (B)}}$$

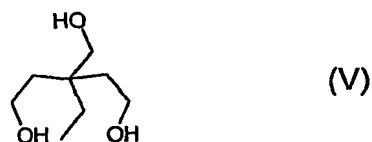
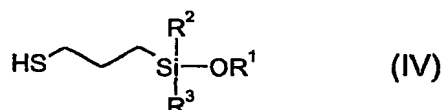
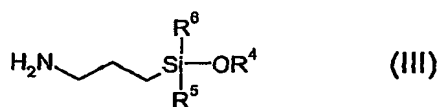
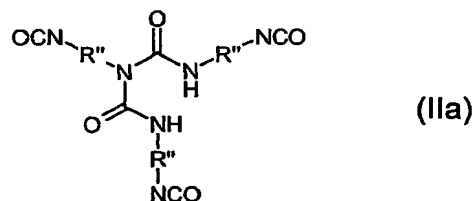
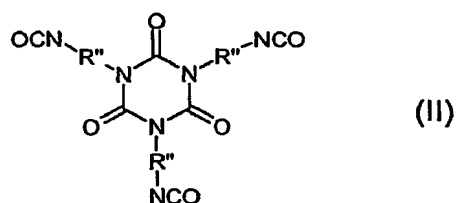
Das Verhältnis r beträgt Werte von >100%. Die obere Grenze stellt derjenigen Wert dar, in welchem formell ein 1:1 Addukt zwischen Vernetzer **C** und Zwischenprodukt **AB** gebildet wird, d.h. in welchem der Vernetzer keine
15 Vernetzungsrolle mehr inne hat. Der Wert von r soll deshalb klar kleiner als diese oberer Grenze sein, so dass ein wesentlicher Anteil von vernetzten Species vorhanden sind. Wenn zu viele 1:1 adduktisierte Moleküle vorhanden sind, ist die Beständigkeit des Primers markant schlechter. Der Anteil der 1:1-Addukte sollte nicht mehr als 20% bezogen auf **A1** sein. Der Wert von r hat
20 deshalb auch einen sehr grossen Einfluss auf die Anzahl freien Isocyanat-reaktiven Gruppen des Endproduktes **A1**.

Es ist dem Fachmann klar, dass neben der Verbindung **A1** sich einerseits auch solche Produkte bilden, bei denen keine freie Isocyanat-reaktiven Gruppen mehr vorhanden sind sowie andererseits sich auch
25 unverbrückte Reaktionsprodukte, d.h. 1:1 Addukte von Vernetzer **C** und Zwischenprodukt **AB**, bilden. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass der Anteil dieser Nebenprodukte möglichst gering ausfällt.

Für den besonders bevorzugten Fall in dem der Vernetzer **C** ein trifunktionelles Molekül ist, das Zwischenprodukt **AB** eine freie NCO-Gruppe
30 enthält, bewegen sich die Werte von r zwischen >100% und < 300%

Insbesondere sind hier Werte von 105% - 200%, bevorzugt Werte von 105% - 150%, zu wählen, um einen Kataplasma-beständige Primer zu erhalten.

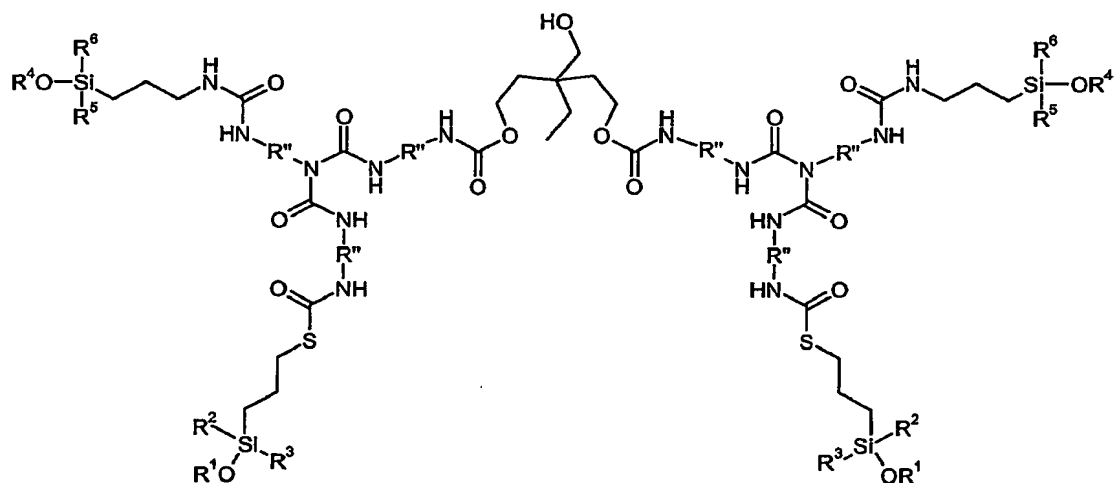
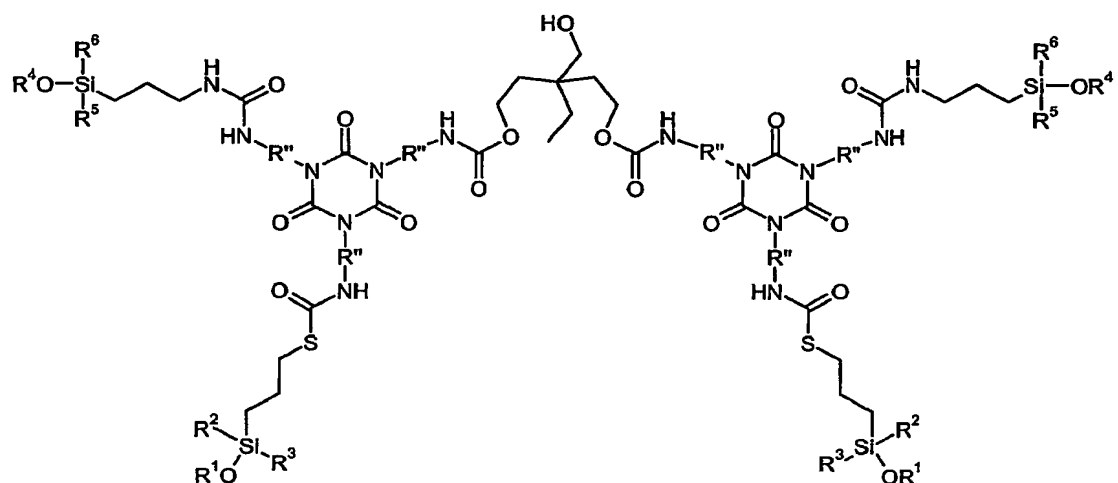
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Primerzusammensetzung enthält eine Verbindung **A1**, welche aus einem Isocyanurat der Formel (II) oder einem Biuret der Formel (IIa), zwei Silanen der Formeln (III) und (IV), sowie Trimethylolpropan (V) hergestellt wird.



wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die bereits definierte Reste darstellen. R'' ist ein divalenter Rest und stellt insbesondere einen aliphatischen Alkylenrest, bevorzugt den Hexamethylen-Rest dar.

Bevorzugt wird das Zwischenprodukt **AB** in einem Zweischnitt-Verfahren erzeugt, insbesondere bei welchem in einer ersten Stufe zuerst das Merkaptoasilan und in einer zweiten Stufe das Aminosilan eingesetzt wird.

Die so hergestellten Verbindung **A1** lassen sich durch Formel (VI) und Formel (VII) darstellen.



5

Die Verbindung **A1** weist mindestens eine Isocyanat-reaktive funktionelle Gruppen auf. Es sind mehrere solche Gruppen möglich. Besonderes handelt es sich um 1, 2, 3 oder 4 solche Gruppen, bevorzugt 1 oder 2 solche Gruppen, besonders bevorzugt um 1 solche Gruppe. Bei der Isocyanat-reaktiven Gruppe handelt es sich insbesondere um eine ausgewählt aus primäre Aminogruppe (NH_2), sekundäre Aminogruppe (NH),

Merkaptogruppe (SH) oder Hydroxylgruppe (OH). Bevorzugt ist sie eine Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe. Falls die Verbindung **A1** mehrere solche Gruppen aufweist, können diese Gruppen alle gleich oder verschieden voneinander sein.

- 5 Es ist dem Fachmann klar, dass neben der Verbindung **A1** sich einerseits auch solche Produkte bilden, bei denen keine freie Isocyanat-reaktiven Gruppen mehr vorhanden sind sowie andererseits sich auch unverbrückte Reaktionsprodukte, d.h. 1:1 Addukte von Vernetzer **C** und Zwischenprodukt **AB**, bilden. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass
- 10 der Anteil dieser Nebenprodukte möglichst gering ausfällt.

- Die Primerzusammensetzung umfasst in einer Ausführungsform weiterhin mindestens ein bei Raumtemperatur gegenüber Isocyanaten inertes Lösungsmittel **LM1**. Dieses Lösungsmittel wird vorzugsweise bereits bei der
- 15 Herstellung der Verbindung **A1**, beziehungsweise des Zwischenproduktes **AB** eingesetzt. Das Lösungsmittel kann bei Bedarf aber auch erst nach der Herstellung der Verbindung **A1** in die Primerformulierung gelangen. Das Lösungsmittel ist ein flüchtiges Lösungsmittel und umfasst neben aromatischen Lösungsmittel wie Xylol, Toluol, Mesyitlen insbesondere Ester, speziell Acetate
- 20 sowie Ketone. Insbesondere ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Xylol, Toluol, Aceton, Hexan, Heptan, Octan, Methyl-Ethylketon, Methyl-Propylketon, Methyl-isopropyl-Keton, Methyl-Butylketon, Diethylketon, Diisopropylketon, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Methoxyethylacetat, Methoxypropylacetat und 2-(2-Methoxy-ethoxy)-
- 25 ethylacetat. Bevorzugt werden diese Lösungsmittel in Mischungen verwendet.

- Nach der Herstellung der Verbindung **A1** können dem Primer noch weitere Lösungsmittel **LM2** beigefügt werden. Diese Lösungsmittel können auch reaktiv gegenüber Isocyanaten sein. Hierbei handelt es sich bevorzugt um leicht flüchtige Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 100°C.
- 30 Insbesondere geeignet hierfür sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und sec. Butanol. Besonderes geeignet ist Isopropanol.

Die Lösungsmittel werden hauptsächlich zur Reduktion der Viskosität sowie zur Optimierung des Ablüfteverhaltens eingesetzt.

Weiterhin kann die Primerzusammensetzung Haftvermittler **HV** 5 enthalten. Solche Haftvermittler sind beispielsweise Titanate, Zirkonate oder Silane darstellen. Besonders vorteilhaft handelt es sich beim hierbei um eine siliziumorganische Verbindungen. Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind einerseits die bereits genannten Silane **B** sowie 3-Glycidyloxypropyltrialkoxysilane, Methacryloxypropyltrialkoxysilane sowie Vinyltrialkoxysilane.

10 Besonders bevorzugt sind Trialkoxysilane. Es hat sich gezeigt, dass dieser zusätzliche Haftvermittler vorteilhaft ein Trialkoxysilan mit einer primären Aminogruppe, insbesondere eine Trimethoxysilan mit einer primären Aminogruppe, oder eine Trialkoxysilan mit Vinylgruppe ist.

15 Weiterhin kann die Primerzusammensetzung weiterhin einen Katalysator **KAT** enthalten, insbesondere einen zinnorganischen Katalysator. Diese Katalysatoren sind üblicherweise Polyurethankatalysatoren. Der zinnorganische Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndichlorid, Zinn-Thioesterkomplexe, 20 Mono-n-butylzinndichlorid, Di-n-butylzinnoxid, Di-n-butylzinndiacetat und Dibutylzinncarboxylat.

Weiterhin kann die Primerzusammensetzung mindestens einen Füllstoff **F** umfassen, wie beispielsweise Kieselsäuren, Talk, Kreiden und Russ. 25 Ein besonderes bevorzugter Füllstoff ist Russ.

Weiterhin können in der Primerchemie übliche Additive eingesetzt werden. Beispiele nicht limitierender Art hierfür sind, UV- und Hitzestabilisatoren, Verlaufsmittel, Filmbildner, Thixotropiermittel sowie 30 chemische und physikalische Trocknungsmittel.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform einer Primerzusammensetzung umfasst neben der Verbindung **A1** mindestens ein Lösungsmittel **LM1**, mindestens einen Haftvermittler **HV**, einen Katalysator **KAT** sowie Russ als Füllstoff **F**.

5

Die beschriebene Zusammensetzung wird hergestellt und aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

Die Primerzusammensetzung eignet sich als Primer für diverse Untergründe. Besonders geeignet ist er für Glas, Glaskeramiken, Metalle und
10 Legierungen sowie diverse Kunststoffe. Die erfindungsgemässe Primerzusammensetzung eignet sich speziell gut Glas und Glaskeramiken, insbesondere solche wie sie in der Automobilindustrie verwendet werden.

Es kann von Vorteil sein, dass vor der Applikation vorteilhafterweise die Substrate vorbehandelt werden. Solche Vorbehandlungsmethoden
15 beinhalten physikalische und/oder chemischen Vorbehandlung, beispielsweise Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösungsmitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen.

Der Primer wird mittels Pinsel, Filz, Tuch oder Schwamm auf ein Substrat aufgetragen. Dieser Auftrag kann manuell oder automatisch,
20 insbesondere mittels Roboter, erfolgen. Weiterhin können auch mehrere Schichten der Primerzusammensetzung appliziert werden.

Die Primerzusammensetzung wird vorteilhaft als Primer für Klebstoffe, Dichtmassen oder Bodenbeläge, insbesondere 1-komponentige feuchtigkeits-
härtenende Polyurethanklebstoffe oder -dichtmassen auf Basis von Poly-
25 urethanen oder Polyurethan-Silan-Hybriden verwendet. Bevorzugte Einsatzgebiete dieser Primer sind Gebiete, wo auch industriell gefertigte Komponenten verklebt werden. Es handelt sich insbesondere um Anwendungen, wo der Primer im Werk eines Zulieferanten appliziert wird.

30 Die erfindungsgemässe Primerzusammensetzung zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Haftung auf Glas und Glaskeramiken aus, die selbst nach drastischer Belastungen, sie beispielsweise im Kataplasma-Test (7 Tage

Lagerung in 100% rel. Luftfeuchtigkeit bei 70°C) erhalten bleiben. Weiterhin zeichnet sich der Primer durch eine lange Offenzeit von mehr als einem Monat aus. Ausserordentlich ist weiterhin, dass der erfindungsgemässe Primer bereits nach kurzen Ablüftezeiten von typischerweise 30 Sekunden verwendet werden

5 kann.

Beispiele

<u>Rohstoffe</u>	<u>Bezugsquelle</u>
Methyl-Ethylketon („MEK“)	Scheller, Thommen
4-Toluensulfonylisocyanat („TI“)	Bayer
Desmodur N100 („N100“) (NCO-Gehalt 22%)	Bayer
3-Aminopropyltrimethoxysilan (Silquest A-1110) („Aminosilan“)	Osi Crompton
N-Butyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasilan A-1189) („sek.Aminosilan“)	Degusta-Hüls
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Silquest A-189) („Mercaptosilan“)	Osi Crompton
Vinyltrimethoxysilan (Silquest A-171) („Vinylsilan“)	Osi Crompton
Trimethylolpropan	BASF
Dibutylzinndilaurat	Rohm & Haas

Primer-Zusammensetzungen

10 Beispielshafte Herstellung einer Primerzusammensetzung: P-01

161.8 g Desmodur N100 wird in einem ersten Schritt im 54 g 1:1-Lösungsmittelgemisch von Xylol und Methoxypropylacetat mit 54.2 g Mercaptosilan unter Inert-Atmosphäre während 4 Stunden bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Das Mercaptosilan wird langsam
15 zugegeben.

In einem daran anschliessenden Schritt wird dem Produkt des ersten Verfahrensschrittes 64 g Aminosilan in Gegenwart von 5 g Trocknungsmittel sowie 649.2 g Methyl-ethylketon unter Inert-Atmosphäre langsam zugetropft. Nach Beendigung dieser Reaktion wird 11.5 g Trimethylolpropan unter Rühren

bei erhöhter Temperatur langsam zugegeben, bis kein messbarer NCO-Gehalt mehr gemessen werden kann. Am Ende werden noch die zusätzlichen Bestandteile wie Katalysator und Vinylsilan zugemischt.

		P-01	P-02	P-03	P-04	P-05	P-06	P-07	Ref.
A	N100	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18
B	Mercaptosilan	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42	5.42
B	Aminosilan	6.40	6.40	6.40	4.00	8.00	6.40	6.40	6.40
C	Trimethylolpropan	1.15	1.05	1.30	1.75	0.75	1.15	2.63	
	Xylol/Methoxy-propylacetat (1/1)(w/w)	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40
	Methylethylketon	64.92	65.02	64.77	66.72	63.72	64.42	62.94	65.57
	Trocknungsmittel	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	DBTL	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Vinylsilan						0.50	0.50	0.50
	<i>r</i>	120%	109%	135%	112%	134%	120%	274%	0%

Tabelle 1. Primerzusammensetzungen

5

		P-01	P-08	Ref.	Ref-1.	Ref.-2	Ref.-3
A	N100	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18	16.18
B	Mercaptosilan	5.42		5.42	5.42		12.43
B	Aminosilan	6.40	11.35	6.40			
	sek.Aminosilan				8.40	14.90	
C	Trimethylolpropan	1.15	1.15		1.15	1.15	1.15
	Xylol/Methoxy-propylacetat (1/1)(w/w)	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40	5.40
	Methylethylketon	64.92	65.02	65.57	65.02	65.02	65.02
	Trocknungsmittel	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	DBTL	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Vinylsilan			0.50	0.50	0.50	0.50
	<i>r</i>	120%	120%	0%	120%	120%	120%

Tabelle 1a. Primerzusammensetzungen (cont.)

Die weiteren Beispiele **P-02** bis **P-08** wurden in analoger Weise mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen hergestellt.

Das Referenz-Beispiel **Ref.** weist keinen Vernetzer **C** auf. Die Referenzbeispiele **Ref-1.**, beziehungsweise **Ref-2.**, entsprechen den Beispielen **P-01**, beziehungsweise **P-08**, wobei jedoch das primäre Aminosilan mol-

10

mässig durch ein sekundäres Aminosilan ersetzt wurde. Das Referenzbeispiel **Ref-3** entsprechen den Beispielen **P-01**, wobei jedoch das primäre Aminosilan molmässig durch das Mercaptosilan ersetzt wurde, und somit kein primäres Aminosilane umfasst.

5

Untergrundvorbereitung und Applikation des Primers

<u>Untergrund</u>	<u>Bezugsquelle</u>
Floatglas	Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland
Glas mit Bismut-basierender Keramikbeschichtung Cerdec 14259	Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland

Die Untergründe wurden mit einem Gemisch Isopropanol/Wasser (1/1 w/w) gereinigt. Nach einer Wartezeit von 5 Minuten wurde der Primer
10 auftragen. Bei Glas wurde nicht die Zinn-Seite für die Haftungen verwendet.

Applikation des Klebstoffs und Testmethoden

Nach einer in Tabelle 2 spezifizierten Wartezeit t nach der Applikation des Primers wurde auf den Primer eine Klebstoffraupe eines Klebstoff
15 appliziert. Es handelte sich hierbei um die folgenden bei Sika Schweiz AG kommerziell erhältlichen feuchtigkeitshärtenden Polyurethan- oder silan-modifizierten Polyurethanklebstoffe:

	Sikaflex®-250 HMA-1	(,HMA-1)
	Sikaflex®-250 DM-1	(,DM-1')
20	Sikaflex®-250 DM-2	(,DM-2')
	Sikaflex®-555	(,SF-555')

Der Klebstoff wurde nach einer Aushärtezeit von 7 Tagen Klimaraumlagerung (,KL') (23°C, 50% rel. Luftfeuchtigkeit) sowie nach einer anschliessend Kataplasma-Lagerung (,CP') von 7 Tagen bei 70°C, 100 % rel.
25 Luftfeuchtigkeit, getestet.

Die Haftung des Klebstoffes wurde mittels 'Raupentest' getestet. Hierbei wird am Ende knapp über der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange Zange festgehalten

und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen. Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch Abschätzen der kohäsiven Anteils der Haftfläche:

- 10 1 = > 95 % Kohäsionsbruch
 2 = 75 - 95 % Kohäsionsbruch
 3 = 25 - 75 % Kohäsionsbruch
 4 = < 25 % Kohäsionsbruch

Durch den Zusatz „FH“ wird angegeben, dass der Klebstoff eine Filmhaftung auf dem Primer aufweist, so dass der Bruch zwischen Primer und Klebstoff erfolgt. Durch den Zusatz „P“ wird angezeigt, dass der Primer sich vom Untergrund ablöst und deshalb die Haftung des Primers auf dem Untergrund eine Schwachstelle darstellt. Testresultate mit Kohäsionsbrüchen von weniger als 75% gelten als ungenügend.

20

Resultate

Tabelle 2 zeigt die Resultate der Haftprüfungen auf Glas der Beispiele **P-01** bis **P-07** sowie des Referenzbeispiels **Ref.** bei kurzen (1 Minute, 10 Minuten) und langen (1 Woche, 2 Wochen, 1 Monat) Offenzeiten Wartezeiten zwischen Applikation des Primers und der Klebstoffe dargestellt.

	Offenzeit	1 min		10 min		1 w		2 w		1 m	
	Lagerung	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
Primer	Klebstoff										
P-01	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1
P-01	DM-1	1	1	1	1	1	1	3FH	1	2	1
P-01	DM-2	1	1	1	1-2	1	1	1	1	1-2	1
P-01	SF-555	1	1	1	1-2	1	1	1	1	1	1
P-02	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	2	4	1
P-02	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1
P-02	DM-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1-2	1
P-02	SF-555	1	1	1	2P	1	1	1	1	1	1
P-03	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	3	4	1
P-03	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
P-03	DM-2	1	1	1	1	1	1	1	2	1-2	1
P-03	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
P-04	HMA-1	1	1	1	1	1	1	2	2	4	1
P-04	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1
P-04	DM-2	1	2-3P	1	1	1	1	1	1	2-3	1
P-04	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
P-05	HMA-1	1	2TB	1	1	1	1	1	4P	4	1
P-05	DM-1	1	1	1	1	1	1	1	4P	1-2	1
P-05	DM-2	4FH	4FH	1	4FH	1	1	1	4P	1-2	1
P-05	SF-555	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1
P-06	HMA-1	1	2	1	4	2	1	2	1	4	1
P-06	DM-1	1	2	1	2	1	1	1	1	3	1
P-06	DM-2	1	2	1	4	1	2	1	1	1	1
P-06	SF-555	1	1	1	1	1	4	1	1	1	4
P-07	HMA-1	3	4	3	4	1	1	1	3-4	1	4
P-07	DM-1	3-4	3	3	4	1	1	1	2-3	1	1
P-07	DM-2	3	3	3	4	1	2	1	3-4	1	1
P-07	SF-555	1	1	1	1	1	1	1	3-4	1	3
Ref.	HMA-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Ref.	DM-1	4	4	4	4	4	4	3	4	3	4
Ref.	DM-2	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4
Ref.	SF-555	1	1	1	1	1	4	1	4	1	4
-	HMA-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	DM-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	DM-2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
-	SF-555	1	2-3	1	2-3	1	2-3	1	2-3	1	2-3

Tabelle 2 Haftresultate von Primer mit unterschiedlichen Offenzeiten.

	Substrat	Glas		Glaskeramik	
	Offenzeit	10 min		10 min	
	Lagerung	KL	CP	KL	CP
Primer	Klebstoff				
P-01	HMA-1	1	1	1	1
P-01	DM-1	1	1	1	1
P-01	DM-2	1	1-2	1	1
P-01	SF-555	1	1-2	1	1
P-02	HMA-1	1	1	1	1
P-02	DM-1	1	1	1	1
P-02	DM-2	1	1	1	1
P-02	SF-555	1	2P	1	1
P-03	HMA-1	1	1	1	1
P-03	DM-1	1	1	1	1
P-03	DM-2	1	1	1	1
P-03	SF-555	1	1	1	1
P-04	HMA-1	1	1	1	1
P-04	DM-1	1	1	1	1
P-04	DM-2	1	1	1	1
P-04	SF-555	1	1	1	1
P-05	HMA-1	1	1	1	1
P-05	DM-1	1	1	1	1
P-05	DM-2	1	4FH	4FH	4FH
P-05	SF-555	1	1	1	1
P-08	DM-1	1	1	1	2
P-08	DM-2	1	2	1	2
P-08	SF-555	1	2	2	1
Ref-1	DM-1	4	4	3	4
Ref-1	DM-2	5	4	2	3
Ref-1	SF-555	2	2	3	3
Ref-2	DM-1	4	5	4	3
Ref-2	DM-2	4	5	1	2
Ref-2	SF-555	2	2	3	1
Ref-3	DM-1	3	4	3	3
Ref-3	DM-2	4	4	4	4
Ref-3	SF-555	1	2	2	1
-	HMA-1	4	4	4	4
-	DM-1	4	4	4	4
-	DM-2	4	4	4	4
-	SF-555	1	2-3	1	4

Tabelle 3 Haftung auf Glas und Glaskeramik

Tabelle 2 zeigt, dass die erfindungsgemässen Primer sich durch eine exzellente Haftung auf Glas auszeichnen. Weiterhin ist ersichtlich, dass das Beispiel **P-06** im Vergleich zu den anderen Beispielen **P-01** bis **P-05**, insbesondere bei kurzen Offenzeiten, wesentlich schlechtere Haftungen
5 aufweist, aber immer noch deutlich besser ist als das Referenzbeispiel **Ref.** sowie das Beispiel ohne Primer.

Der Vergleich zwischen Haftung auf Glas und Glaskeramik in Tabelle 3 zeigt, dass die erfindungsgemässen Primer äusserst gute Haftung sowohl auf Glas
10 als auch auf Glaskeramik aufweisen. Beim silanmodifizierten Klebstoff Sikaflex®-555 zeigt es sich, dass auch bei Glaskeramiken die Haftung sowohl bei Klimalagerung als auch Kataplasma erhalten bleibt. Beim Primer **P-05** wies der Klebstoff gewisse Schwächen in der Haftung auf, dadurch dass eine Filmhaftung auftrat, das heisst jedoch, dass der Primer eine gute Haftung auf
15 dem Untergrund aufwies.

Ein mit 10% Russ gefüllter Primer **P-01f** wurde basierend auf Primer **P-01** hergestellt. In Tabelle 4 werden seine Haftungsergebnisse nach unterschiedlich langer Lagerung gezeigt. Der Primer wurde hierfür die in Tabelle angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gelagert und anschliessend auf Glas wie
20 beschrieben appliziert. Darauf hin wurde nach der angegebenen Offenzeit der Klebstoff appliziert und nach 7 Tagen Aushärtung beziehungsweise nach der anschliessenden Kataplasma-Lagerung von 7 Tagen geprüft.

P-01f		Offenzeit	3 min		10 min		2 m		3 m		4 m	
Temperatur	Dauer	Klebstoff	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP	KL	CP
23°C	1 m	HMA-1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3
		DM-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		DM-2	1	3	1	2	1	1	1	1	1	1
23°C	9 m	HMA-1	1	4	n.b.	n.b.	1	1	4	4	n.b.	n.b.
		DM-1	1	1	n.b.	n.b.	1	1	4	4	n.b.	n.b.
		DM-2	1	1	n.b.	n.b.	3	4	1	1	1	1
23°C	12 m	HMA-1	n.b.	n.b.	3	1	1	1	1	3	n.b.	n.b.
		DM-1	n.b.	n.b.	3	1	1	5	1	1	n.b.	n.b.
		DM-2	n.b.	n.b.	1	1	1	1	1	1	n.b.	n.b.
50°C	1 m	HMA-1	1	1	1	1	3	1	3	2	4	1
		DM-1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	1
		DM-2	1	1	1	1-2	2	1	2	1	2	1

Tabelle 4. Haftungen als Funktion von Lagerdauer und Offenzeit von **P-01f**.
(n.b. = nicht bestimmt)

Aus den Resultaten der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Primer eine lange Lagerstabilität aufweisen und über lange Offenzeiten verfügen.

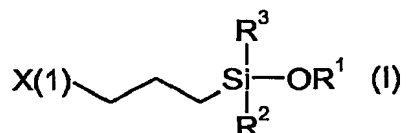
- 5 Die Resultate der beschleunigten Alterung, d. h. 1 Monat bei 50°C, zeigen, dass sich vor allem bei längeren Offenzeiten die Haftung verschlechtert.

Patentansprüche

1. Primerzusammensetzung umfassend eine Isocyanat-reaktive Gruppen aufweisende Verbindung **A1** zu deren Herstellung verwendet werden

5 - ein Polyisocyanat **A**, welches mindestens drei Isocyanatgruppen aufweist;

- mindestens ein Silan **B** der Formel (I)



10

wobei R^1 für Methyl oder Ethyl steht,

R^2 für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^1 steht,

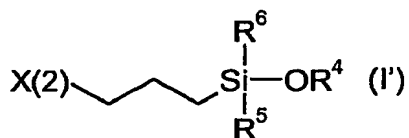
R^3 für H, ein C_1 -bis C_4 -Alkyl oder OR^1 steht,

15 X(1) eine primäre Amino-Gruppe oder ein mindestens eine primäre Amino-Gruppen tragender organischer Rest darstellt und ;

- ein Vernetzer **C** mit mindestens drei Isocyanat-reaktiven funktionellen Gruppen.

20

2. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Isocyanat-reaktive Gruppen aufweisenden Verbindung **A1** mindestens ein weiteres Silan **B** der Formel (I') verwendet wird



25

wobei R^4 für Methyl oder Ethyl steht,

R^5 für H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht,

R^6 für H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht,

X(2) eine primäre Amino- oder Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe
oder ein organischer Rest, welcher mindestens eine primäre
Amino- oder Merkapto- oder Hydroxyl-Gruppe, trägt, darstellt.

5

3. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass in Silan **B** $R^6=OR^4$, insbesondere $R^6=R^5=OR^4$, ist.

10

4. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch
gekennzeichnet, dass in Silan **B** R^4 = Methyl ist.

15

5. Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass in Silan **B** X(2) = SH, NH₂ oder OH, insbesondere
SH, ist.

20

6. Primerzusammensetzung gemäss einem der einen der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Primerzusammensetzung
im wesentlichen frei von Isocyanatgruppen ist.

25

7. Primerzusammensetzung gemäss einem der einen der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat **A** ein
Biuret oder ein Isocyanurat eines oder mehrerer Diisocyanate oder ein
Polyisocyanat-Polyol-Addukt ist.

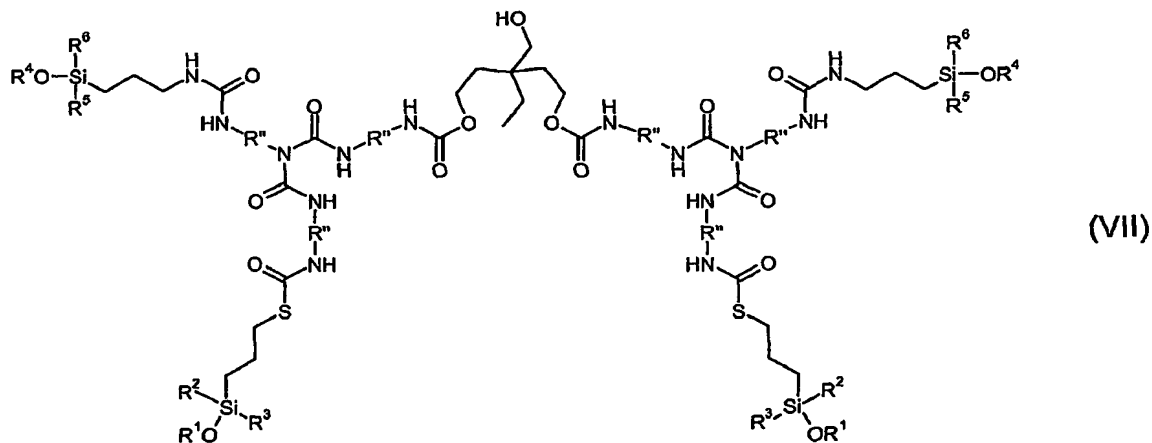
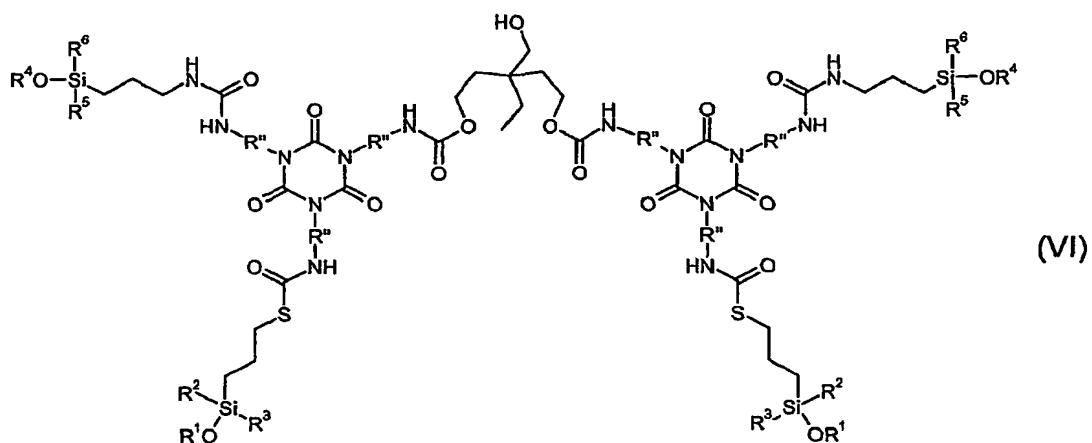
30

8. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyisocyanat **A** ein
Isocyanurat eines aliphatischen Diisocyanates, vorzugsweise ein
Isocyanurat von Hexamethylen-diisocyanat, ist.

9. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Silan **B** $R^3=OR^1$, insbesondere $R^3=R^2=OR^1$, ist.
- 5 10. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Silan **B** R^1 = Methyl ist.
- 10 11. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens drei Isocyanat-reaktiven funktionellen Gruppen des Vernetzers **C** alle identisch oder unabhängig voneinander verschieden, bevorzugt alle identisch, sind und ausgewählt aus SH, OH, NH oder NH_2 sind.
- 15 12. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer **C** ein Polyol, insbesondere ein Triol, ist.
- 20 13. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer **C** ein OH-Equivalenzgewicht von 30 - 350 g/eq, insbesondere 30 - 170 g/eq, bevorzugt 30 - 65 g/eq, aufweist.
- 25 14. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer **C** ein Molekulargewicht von 90 - 1000 g/mol, insbesondere 90 - 500 g/mol, vorzugsweise 120 - 150 g/mol aufweist.
- 30 15. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A1** das Reaktionsprodukt eines Vernetzers **C** und eines Isocyanatgruppen tragenden Zwischenproduktes **AB**, welches vorgängig aus einem Polyisocyanat **A** und mindestens einem Silan **B** der Formel (I) in einem stöchiometrischen Überschuss an Isocyanatgruppen des Polyisocyanates

A in Bezug auf die Isocyanat-reaktiven Gruppen des Silans **B** gebildet wird, ist.

16. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A1** die Formel (VI) oder (VII) aufweist



wobei R'' für einen divalenten Rest, insbesondere einen aliphatischen Alkylenrest, bevorzugt den Hexamethylen-Rest, steht;

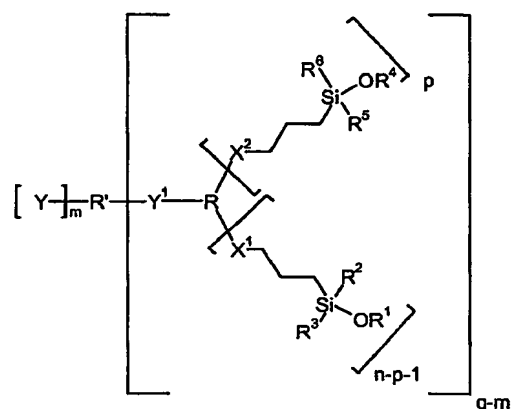
R⁴ für R¹, Methyl oder Ethyl steht;

R⁵ für R², H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht;

R⁶ für R³, H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht.

17. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Verbindung **A1** weiterhin ein Haftvermittler, insbesondere eine siliziumorganische Verbindung, bevorzugt eine Trialkoxysilan vorhanden ist.
- 5
18. Primerzusammensetzung gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein Trialkoxysilan mit primären Aminogruppen, insbesondere ein Trimethoxysilan mit primären Aminogruppen oder ein Trialkoxysilan mit Vinylgruppen ist.
- 10
19. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Verbindung **A1** weiterhin ein Katalysator, insbesondere ein zinnorganischer Katalysator, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dibutylzinndilaurat, 15 Dibutylzinndichlorid, Zinn-Thioesterkomplexe, Mono-n-butylzintrichlorid, Di-n-butylzinnoxid, Di-n-butylzinndiacetat und Dibutylzinncarboxylat, vorhanden ist.
- 20
20. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Verbindung **A1** weiterhin ein Lösungsmittel vorhanden ist, welches bei Raumtemperatur nicht mit Isocyanaten reagiert und vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Xylol, Toluol, Hexan, Heptan, Octan, Aceton, Methyl- 25 Ethylketon, Methyl-Propylketon, Methyl-isopropyl-Keton, Methyl-Butylketon, Diethylketon, Diisopropylketon, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Methoxyethylacetat, Methoxypropylacetat und 2-(2-Methoxy-ethoxy)ethylacetat.
- 25
21. Primerzusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Füllstoff 30 vorhanden, insbesondere Russ, vorhanden ist.

22. Verbindung der Formel



wobei

R^1 für Methyl oder Ethyl steht;

5 R^2 für H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR¹ steht;

R^3 für H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR¹ steht;

R^4 für R^1 , Methyl oder Ethyl steht;

R^5 für R^2 , H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht;

R^6 für R^3 , H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht;

10 R für ein Polyisocyanat **A** nach Entfernen aller Isocyanatgruppen steht;

R' für einen Vernetzer **C** nach Entfernen aller Isocyanat-reaktive Gruppen steht;

15 X^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die aus der Reaktion zwischen einer Isocyanat reaktiven Gruppe und Isocyanat entsteht, insbesondere für eine Harnstoff-, Urethan- oder Thiocarbamat-Gruppe;

X^2 für eine funktionelle Gruppe steht, die aus der Reaktion zwischen einer Isocyanat reaktiven Gruppe und Isocyanat entsteht, insbesondere für eine Harnstoff-, Urethan- oder Thiocarbamat-Gruppe;

20 Y^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die aus der Reaktion zwischen einer Isocyanat reaktiven Gruppe und Isocyanat entsteht, insbesondere für eine Harnstoff-, Urethan- oder Thiocarbamat-Gruppe;

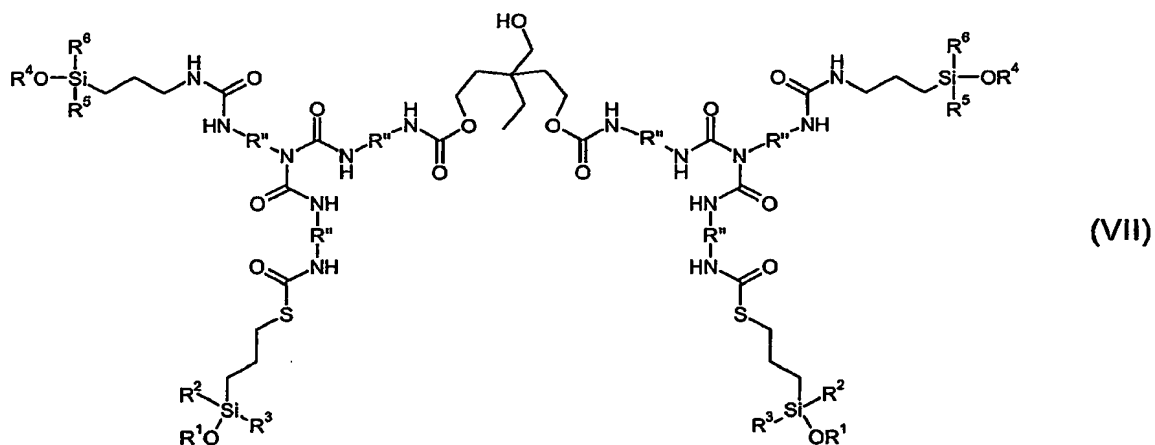
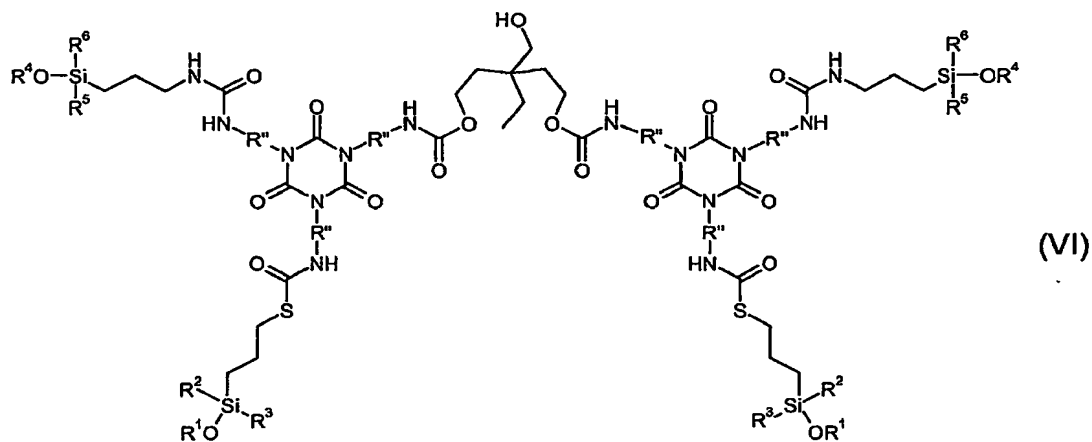
Y für eine Isocyanat-reaktive Gruppe steht, insbesondere für NH₂, SH oder OH;

n für die Werte 3, 4, 5 oder 6 steht, insbesondere 3 oder 4;

q für die Werte 3, 4, 5 oder 6 steht, insbesondere 3 oder 4;
 p für die Werte zwischen 0 und n-1 steht;
 m für die Werte 1, 2, 3 oder 4 steht, insbesondere 1 oder 2, so
 ausgewählt, dass $q - m \geq 2$ ist.

5

23. Verbindung gemäss Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die
 Verbindung die Formel (VI) oder (VII) aufweist



wobei R'' für einen divalenten Rest, insbesondere einen aliphatischen
 Alkylenrest, bevorzugt den Hexamethylen-Rest, steht;
 R⁴ für R¹, Methyl oder Ethyl steht;
 R⁵ für R², H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht;
 R⁶ für R³, H, ein C₁-bis C₄-Alkyl oder OR⁴ steht.

10

24. Verwendung der Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 als Primer für Klebstoffe, Dichtmassen oder Bodenbeläge, insbesondere 1-komponentige feuchtigkeitshärtende Polyurethanklebstoffe oder -dichtmassen auf Basis von Polyurethanen oder Polyurethan-Silan-Hybriden.
25. Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass eine Primerzusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 mittels Pinsel, Filz, Tuch oder Schwamm auf ein Substrat manuell oder automatisch oder mittels Roboter aufgetragen wird.
26. Verfahren gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Glas oder Glaskeramik ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80 C08G18/66 C09J5/02 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/059224 A (KOBUSCH CLAUS ;HOVESTADT WIELAND (DE); BAYER AG (DE); MECHTEL MARK) 1 August 2002 (2002-08-01) page 6, line 6 - page 6, line 18 page 7, line 5 - page 8, line 2 tables 1-3 claims 1,2,5,6	1-15,22, 24-26
A	WO 03/054049 A (BROSA KATJA ;FRANKEN UWE (DE); HENKEL KGAA (DE); KREBS MICHAEL (DE)) 3 July 2003 (2003-07-03) page 5, line 3 - page 5, line 7 page 6, line 6 - page 6, line 24 claims 1,4 ----- -/--	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2004

Date of mailing of the international search report

03/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051668

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 006 132 A (BAYER AG) 7 June 2000 (2000-06-07) paragraphs '0011! - '0014!, '0016!, '0017!, '0020! claims 1-3 -----	1-26
A	US 6 133 395 A (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 4, line 66 - column 5, line 28 column 9, line 2 - column 10, line 50 table 1 claims 1,2 -----	1-26
A	US 5 109 057 A (ITO MASAHIRO ET AL) 28 April 1992 (1992-04-28) cited in the application column 2, line 14 - column 3, line 2 claims 1-4 -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051668

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02059224	A	01-08-2002	DE	10103027 A1	25-07-2002
			CA	2435430 A1	01-08-2002
			CN	1487982 T	07-04-2004
			CZ	20032033 A3	15-10-2003
			WO	02059224 A1	01-08-2002
			EP	1356004 A1	29-10-2003
			HU	0302795 A2	28-11-2003
			JP	2004525213 T	19-08-2004
			SK	9182003 A3	04-11-2003
			US	2002142169 A1	03-10-2002
WO 03054049	A	03-07-2003	DE	10162642 A1	10-07-2003
			WO	03054049 A1	03-07-2003
			EP	1456274 A1	15-09-2004
EP 1006132	A	07-06-2000	DE	19855999 A1	15-06-2000
			CA	2291214 A1	04-06-2000
			EP	1006132 A1	07-06-2000
			JP	2000169790 A	20-06-2000
			US	6281322 B1	28-08-2001
US 6133395	A	17-10-2000	JP	3263034 B2	04-03-2002
			JP	2000128949 A	09-05-2000
US 5109057	A	28-04-1992	JP	2145660 A	05-06-1990
			JP	2772002 B2	02-07-1998
			DE	3939180 A1	31-05-1990
			KR	133525 B1	20-04-1998
			KR	140214 B1	15-06-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/051668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/80 C08G18/66 C09J5/02 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/059224 A (KOBUSCH CLAUS ;HOVESTADT WIELAND (DE); BAYER AG (DE); MECHTEL MARK) 1. August 2002 (2002-08-01) Seite 6, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 18 Seite 7, Zeile 5 - Seite 8, Zeile 2 Tabellen 1-3 Ansprüche 1,2,5,6	1-15,22, 24-26
A	WO 03/054049 A (BROSA KATJA ;FRANKEN UWE (DE); HENKEL KGAA (DE); KREBS MICHAEL (DE) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Seite 5, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 7 Seite 6, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 24 Ansprüche 1,4	1-26

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/051668

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 006 132 A (BAYER AG) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Absätze '0011! - '0014!, '0016!, '0017!, '0020! Ansprüche 1-3 -----	1-26
A	US 6 133 395 A (ISHIKAWA KAZUNORI ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 28 Spalte 9, Zeile 2 - Spalte 10, Zeile 50 Tabelle 1 Ansprüche 1,2 -----	1-26
A	US 5 109 057 A (ITO MASAHIRO ET AL) 28. April 1992 (1992-04-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 3, Zeile 2 Ansprüche 1-4 -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02059224 A	01-08-2002	DE 10103027 A1	25-07-2002
		CA 2435430 A1	01-08-2002
		CN 1487982 T	07-04-2004
		CZ 20032033 A3	15-10-2003
		WO 02059224 A1	01-08-2002
		EP 1356004 A1	29-10-2003
		HU 0302795 A2	28-11-2003
		JP 2004525213 T	19-08-2004
		SK 9182003 A3	04-11-2003
		US 2002142169 A1	03-10-2002
WO 03054049 A	03-07-2003	DE 10162642 A1	10-07-2003
		WO 03054049 A1	03-07-2003
		EP 1456274 A1	15-09-2004
EP 1006132 A	07-06-2000	DE 19855999 A1	15-06-2000
		CA 2291214 A1	04-06-2000
		EP 1006132 A1	07-06-2000
		JP 2000169790 A	20-06-2000
		US 6281322 B1	28-08-2001
US 6133395 A	17-10-2000	JP 3263034 B2	04-03-2002
		JP 2000128949 A	09-05-2000
US 5109057 A	28-04-1992	JP 2145660 A	05-06-1990
		JP 2772002 B2	02-07-1998
		DE 3939180 A1	31-05-1990
		KR 133525 B1	20-04-1998
		KR 140214 B1	15-06-1998

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.